

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
3/37, 3/50, B01J 13/14, A61K 7/46

Franz-Marc-Strasse 12, D-68519 Viernheim (DE). NEU-
MANN, Peter [DE/DE]; Poststrasse 28, D-68309
Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06458

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juli 2000 (07.07.2000)

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,
Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 32 144.2 9. Juli 1999 (09.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOECKH, Di-
eter [DE/DE]; Zeppelinweg 3, D-67117 Limburgerhof
(DE). JAHNS, Ekkehard [DE/DE]; Wintergasse 19/2,
D-69469 Weinheim (DE). BERTLEFF, Werner [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCAPSULE PREPARATIONS AND DETERGENTS AND CLEANING AGENTS CONTAINING MICROCAP-
SULES

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELZUBEREITUNGEN UND MIKROKAPSELN ENTHALTENDE WASCH- UND
REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a microcapsule preparation containing microcapsules having a core made from a hydropho-
bic material and a capsule coating made from a polymer which in a polymerized form contains at least 1 wt. % cationogenic
monomers and/or multi-ethylenically unsaturated monomers whose unsaturated points are linked by means of successive chemical
bonds, whereby at least one bond can be hydrolyzed by acid. The invention also relates to a microcapsule preparation containing
microcapsules having a core which is made of a hydrophobic material comprising at least one olfactory agent or fragrant agent, and
a capsule coating made from a polymer which in a polymerized form contains at least 1 wt. % anionogenic monoethylenically un-
saturated monomers and/or multi-ethylenically unsaturated monomers whose unsaturated points are linked by means of successive
chemical bonds, whereby at least one bond can be basically hydrolyzed. The microcapsules can be used in detergent or cleaning
agents.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hy-
drophoben Material und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene
Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische
Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält. Weiter wird beschrieben eine Mi-
krokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder
Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene
monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über
aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält. Die
Mikrokapselzubereitungen finden Anwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln.



WO 01/04257 A1

Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, wobei die Mikrokapseln in ihrem Kern ein hydrophobes Material und insbesondere einen Duft- oder Riechstoff enthalten.

Die meisten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten Duft- oder Riechstoffe, um den Zusammensetzungen selbst oder den damit behandelten Textilien oder Oberflächen einen angenehmen Duft zu verleihen. Bei den Duft- oder Riechstoffen handelt es sich meist um Verbindungen mit mehreren konjugierten Doppelbindungen, die mehr oder weniger gegenüber verschiedenen Chemikalien oder Oxidation empfindlich sind. Es kann daher zu unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel, wie z.B. Tensiden oder Bleichmitteln, kommen, wodurch der Riechstoff zersetzt und/oder die Geruchsnote verändert wird. Ein weiteres Problem stellt die bisweilen hohe Flüchtigkeit der Duft- oder Riechstoffe dar, die dazu führt, dass ein Großteil der ursprünglich dem Wasch- oder Reinigungsmittel beigemischten Riechstoffmenge sich bereits vor dem Anwendungszeitpunkt verflüchtigt hat. Zur Überwindung der angesprochenen Probleme ist bereits vorgeschlagen worden, die Duft- oder Riechstoffe in mikroverkapselter Form in die Wasch- oder Reinigungsmittel einzuarbeiten.

So offenbart die US 5 188 753 eine Detergenzzusammensetzung, die neben oberflächenaktiven Substanzen Riechstoffteilchen enthält, die einen in einem festen Kern aus Polyethylen, Polyamid, Polystyrol oder dergleichen dispergierten Riechstoff enthalten, wobei die Teilchen in einer zerbrechlichen Hülle aus z.B. Harnstoffformaldehydharzen eingekapselt sind. Die Kapseln zerbrechen bei mechanischer Einwirkung und setzen dabei den eingeschlossenen Riechstoff frei. Es ist unklar, ob die Kapseln bereits beim Wasch- oder Reinigungsvorgang oder bei der späteren Handhabung der behandelten Textilien oder Oberflächen zerbrechen.

Nachteilig bei den bekannten, durch mechanische Einwirkung zerstörbaren Kapseln ist, dass die Freisetzung des darin enthaltenen Duft- oder Riechstoffs nur schwer kontrollierbar ist und von mehr oder weniger zufälligen Einflüssen abhängt. So kann es passieren, dass ein Großteil des enthaltenen Duft- oder Riechstoffs vorzeitig, z.B. bei der Herstellung oder Verarbeitung pulverförmiger

2

Waschmittel, freigesetzt wird oder dass ein Großteil der Mikrokapseln unverändert mit der verbrauchten Waschflotte in das Abwasser gelangen, ohne ihren Inhalt freigegeben zu haben.

- 5 Die DE 43 21 205 offenbart Mikrokapseln, deren Schale 1 bis 100 Gew.-% bestimmter Carbonsäureanhydride enthält. Das hydrophobe Kernmaterial besteht z. B. aus einem Klebharz.

Aus der EP 0 839 902 sind Bleichhilfsmittel enthaltende Mikrokap-
10 seln bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mikrokap-
selzubereitungen oder Mikrokapseln enthaltende Wasch- oder Reini-
gungsmittel bereitzustellen, bei denen der Zeitpunkt der Freiset-
15 zung des in den Mikrokapseln enthaltenen Duft- oder Riechstoffs
bzw. sonstiger Inhaltsstoffe genau vorherbestimmbar ist.

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Mikrokapseln ge-
löst wird, deren Kapselhüllen durch eine pH-Änderung destabili-
20 siert werden.

Die Erfindung betrifft daher eine Mikrokapselfzubereitung, welche
Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und
einer Kapselhülle aus einem Polymerisat enthält, das in einpoly-
25 merisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/
oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesät-
tigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen ver-
bunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar
ist, enthält.

30 In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Mikrokapself-
zubereitung, welche Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hy-
drophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff
umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat enthält, das
35 in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene mono-
ethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch
ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinan-
derfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens
eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält.

40 Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Wasch- oder Reini-
gungsmittelzusammensetzung, welche eine vorstehende Mikrokapself-
zubereitung enthält.

45 Die erfindungsgemäß verwendeten Mikrokapseln zeichnen sich da-
durch aus, dass ihre Kapselhülle durch eine pH-Änderung, z.B.
durch Überführen der Mikrokapseln in ein saures bzw. basisches

3

Medium, destabilisiert werden kann. Die Destabilisierung kann durch eine Erhöhung der Löslichkeit der Kapselhülle unter Ausbildung ionischer Stellen oder den Wegfall einer Vernetzung oder eine Kombination beider Wirkungsweisen bewirkt werden.

5

Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form anionogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung enthält, werden im Folgenden kollektiv als "basenlabile"

10 Mikrokapseln bezeichnet. Derartige Mikrokapseln weisen im leicht sauren und neutralen pH-Bereich eine maximale Stabilität auf, während sie im basischen pH-Bereich destabilisiert werden.

Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in
15 einpolymerisierter Form kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung enthält, werden im Folgenden kollektiv als "säurelabile" Mikrokapseln bezeichnet. Derartige Mikrokapseln weisen im leicht basischen und neutralen pH-Bereich
20 maximale Stabilität auf, während sie im sauren pH-Bereich destabilisiert werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem hydrophoben Material, das gemäß bestimmter Aspekte der Erfindung einen Duft- oder Riech-
25 stoff umfasst, um ein bei 20 °C flüssiges Öl oder ein im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C schmelzbares Material, das bei dieser Temperatur nur mäßig oder nicht in Wasser löslich ist und eine Emulsion bildet. Vorzugsweise beträgt der Verteilungskoeffizient $\log_{10} P_{OW}$ des hydrophoben Materials zwischen Octanol und Wasser
30 mehr als 0,5, insbesondere mehr als 1,0. Bildet das hydrophobe Material im angegebenen Temperaturbereich kein flüssiges in Wasser emulgierbares Öl, so kann die Löslichkeit in der wässrigen Phase z.B. durch Zusatz von Elektrolyten, wie Salzen, z.B. Alkalisulfaten, wie Natriumsulfat, sowie den entsprechenden Silikaten
35 oder Phosphaten, verringert werden.

Als hydrophobe Materialien sind prinzipiell alle Stoffe oder Gemische einsetzbar, die sich bei Temperaturen zwischen ihrem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt von Wasser in Wasser emulgieren
40 lassen. Hierzu zählen alle Arten von Ölen, wie Pflanzenöle, tierische Öle, Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine, Fluorkohlenwasserstoffe und andere synthetische Öle. Typische Beispiele sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sojaöl, Kerosin, Benzol, Toluol, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetra-
45 chlorkohlenstoff, chlorierte Diphenyle und Silikonöle. Es können auch hydrophobe Materialien mit hohem Siedepunkt verwendet werden, z.B. Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diisohexylphthalat,

Diethylphthalat, Alkylnaphthaline, Dodecylbenzol, Terphenyl und teilweise hydrierte Terphenyle. Es können auch Polymere als hydrophobes Kernmaterial verwendet werden, sofern sich die Polymere in Wasser emulgieren lassen. Diese Voraussetzung ist im Allgemeinen dann erfüllt, wenn die Glasstemperatur der Polymeren unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Polymerisate in Wasser emulgiert werden. Beispiele hierfür sind Homo- oder Copolymerisate von C₁-C₂₀-Alkylacrylaten, Homo- oder Copolymerisate von C₃-C₂₀-Methacrylaten, Copolymerisate von Styrol und Styrolderivaten mit Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Polyester, oligomere Polyolefine auf Basis von Ethylen, Propylen oder iso-Butylen, Polyamide und Polycarbonate mit hydrophobem Charakter. Geeignet sind beispielsweise Polybutylacrylat, Polyethylhexylacrylat, Poly(styrol-co-n-butylacrylat) und kalt polymerisiertes Poly(styrol-co-butadien). Als hydrophobes Material können auch Gemische mehrerer der beschriebenen Materialien und Gemische niedermolekularer hydrophober Materialien mit in Wasser emulgierbaren Polymeren verwendet werden.

Unter einem Duft- oder Riechstoff werden alle organischen Substanzen verstanden, die eine gewünschte olfaktorische Eigenschaft aufweisen und im Wesentlichen nicht toxisch sind. Hierzu zählen alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen oder in der Parfümerie verwendeten Duft- oder Riechstoffe. Es kann sich um Verbindungen natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Ursprungs handeln. Bevorzugte Duft- oder Riechstoffe können den Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Ester zugeordnet werden. Zu den Duft- oder Riechstoffen zählen auch natürliche Extrakte und/oder Essenzen, die komplexe Gemische von Bestandteilen enthalten können, wie Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patschuli, Balsamessenz, Sandelholzöl, Pinienöl und Zedernöl.

Nicht einschränkende Beispiele synthetischer und halbsynthetischer Duft- oder Riechstoffe sind: 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, α -Ionon, β -Ionon, γ -Ionon, α -Isomethylionon, Methylcedrylon, Methyl Dihydrojasmonat, Methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl-ke-ton, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, 4-Acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl-indan, Hydroxyphenylbutanon, Benzophenon, Methyl- β -naphthyl-ke-ton, 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indan, 5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethyl-indan, 1-Dodecanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 10-Undecen-1-al, iso-Hexenyl-cyclohexyl-carboxaldehyd, Formyl-tricyclodecan, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylantranilat, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte von

5

Phenyl-acetaldehyd und Indol, 2-Methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, Ethylvanillin, Heliotropin, Hexylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyd, 2-Methyl-2-(-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, Cumarin, Decalacton- γ , Cyclopentadecanolid, 16-Hydroxy-9-hexadecensäure-lacton, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyran, β -Naphthol-methylether, Ambroxan, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,1b]furan, Cedrol, 5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, Caryophyllenalkohol, Tricyclodecenylpropionat, Tricyclodecenylacetat, Benzylsalicylat, Cedrylacetat und tert-Butyl-cyclohexylacetat.

Besonders bevorzugt sind: Hexylzimtaldehyd, 2-Methyl-3-(-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, Benzylsalicylat, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, para-tert-butyl-cyclohexylacetat, Methyl-dihydro-jasmonat, β -Naphthol-methylether, Methyl- β -naphthylketon, 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,1b]furan, Anisaldehyd, Cumarin, Cedrol, Vanillin, Cyclopentadecanolid, Tricyclodecenylacetat und Tricyclodecenylpropionate.

Andere Duftstoffe sind ätherische Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, wie z.B. Perubalsam, Olibanum Resinoid, Styrax, Labdanumharz, Muskat, Cassiaöl, Benzoinharz, Koriander und Lavandin. Weitere geeignete Duftstoffe sind umfassen: Phenylethyl-alkohol, Terpeneol, Linalool, Linalyl Acetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol-acetat, Benzylacetat und Eugenol.

Die Duft- oder Riechstoffe können als Reinsubstanzen oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Der Duft- oder Riechstoff kann als alleiniges hydrophobes Material den Kern der Mikrokapseln bilden. Alternativ können die Mikrokapseln neben dem Duft- oder Riechstoff ein weiteres hydrophobes Material enthalten, in dem der Duft- oder Riechstoff gelöst oder dispergiert ist. So ist z.B. bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Duft- oder Riechstoffen der Einsatz eines bei Raumtemperatur flüssigen hydrophoben Materials als Löse- oder Dispergiermittel von Vorteil. Ebenso kann zur Erhöhung der Hydrophobie dieses Duft- oder Riechstoffs diesem ein Öl beigelegt werden.

6

Vorzugsweise macht der Duft- oder Riechstoff oder das Gemisch von Duft- oder Riechstoffen 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-%, des hydrophoben Kernmaterials aus.

- 5 Bevorzugte hydrophobe Materialien sind außerdem solche, die als Aktivstoffe in einer Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung wirken und als solche oder im Gemisch mit anderen hydrophoben Substanzen in Wasser emulgierbar sind. Es handelt sich z. B. um Bleichaktivatoren, Schaumdämpfer, optische Aufheller, Enzyme bzw.
- 10 Enzymmischungen oder Gemische der genannten Aktivstoffe mit anderen hydrophoben Substanzen.

Beispiele für verwendbare Bleichaktivatoren sind unter anderem N-Octanoylcaprolactam, N-Octanoyliminodiacetonitril, O-Octanoyl-

15 acetonoxim und Isopropenylacetat.

Beispiele für verwendbare Schaumdämpfer sind unter anderem Paraffine, Fettsäureester oder organische Polysiloxane.

- 20 Beispiele für verwendbare optische Aufheller sind unter anderem Bis(styryl)bisphenyle, Aminocumarine und von Ciba-Geigy unter der Bezeichnung Tinopal® erhältliche optische Aufheller.

Beispiele für verwendbare Enzyme sind Lipasen wie Lipolase® und

25 Lipolase Ultra®, die von Novo Nordisk erhältlich sind.

- Die Kapselhülle der basenlabilen Mikro kapseln der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar
- 35 ist, enthält. Anionogene Monomere werden besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet.

- 40 Unter anionogenen Monomeren werden Monomere verstanden, die Seitengruppen aufweisen, welche im sauren und neutralen pH-Bereich ungeladen vorliegen, im basischen pH-Bereich jedoch anionischen Ladungscharakter aufweisen. Der Übergang vom ungeladenen Zustand zum Zustand mit anionischem Ladungscharakter kann durch Depro-
- 45 nierung oder Hydrolyse oder durch kombinierte Deprotonierung/Hydrolyse erfolgen. Beispiele geeigneter anionogener Monomere sind

ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder intramolekulare Anhydride ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren.

- Geeignete monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren weisen im
5 Allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele lassen sich Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure und dergleichen aufführen. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren weisen im Allgemeinen 4 bis 20,
10 vorzugsweise 4 bis 12, insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele lassen sich Maleinsäure, Mono- und Di-(C₁-C₁₂)-alkylmaleinsäure, Itakonsäure, Mesakonsäure, Fumarsäure, Citrakonsäure und Methylenmalonsäure aufführen. Die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren können auch in Form ihrer Halbestere mit
15 z.B. C₁-C₁₂-, vorzugsweise C₁-C₆-Alkanolen vorliegen, wie z.B. Maleinsäuremono(C₁-C₆)-alkylester. Weiterhin sind die intramolekularen Anhydride der genannten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren geeignet. Intramolekulare Anhydride von Dicarbonsäuren sind z.B. Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid und Citrakonsäureanhydrid. Wird Maleinsäureanhydrid verwendet, wird es vorteilhafterweise in einer Menge von mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, eingesetzt.
- 25 Durch die im basischen Medium erfolgende Umwandlung der einpolymerisierten anionogenen Monomereinheiten in Einheiten mit einer vollen Anionenladung oder einem Vielfachen davon wird die Löslichkeit der Kapselhülle stark erhöht. Die Kapselhülle wird dadurch teilweise angelöst beziehungsweise vollständig aufgelöst,
30 wobei die Mikrokapseln ihren Inhalt spontan freigeben oder bei geringer mechanischer Belastung zerbrechen. Während die Deprotonierung der monoethylenisch ungesättigten Mono- beziehungsweise Dicarbonsäuren relativ rasch erfolgt, verläuft die Hydrolyse der intramolekularen Dicarbonsäureanhydride unter Bildung anionischer
35 Stellen vergleichsweise langsam. Durch geeignete Auswahl der anionogenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren kann daher die Geschwindigkeit der Destabilisierung der Mikrokapseln gezielt gesteuert werden.
- 40 Unter einer basisch hydrolysierbaren Bindung wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eine Bindung verstanden, die in wässriger Lösung durch Einwirkung einer Base, z.B. im pH-Bereich von 8 bis 14, hydrolysiert wird. Vorzugsweise handelt es sich bei der basisch hydrolysierbaren Bindung um eine Carbonsäureanhydridbin-
45 dung.

8

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung sind demzufolge die intermolekularen Anhydride monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit im Allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. Es kann sich um symmetrische oder unsymmetrische Anhydride der ungesättigten Monocarbonsäuren handeln. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Vinylbenzoesäure und dergleichen. Es kommen auch die symmetrischen oder unsymmetrischen Anhydride von Halbestern monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren in Betracht. Bevorzugt sind Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und 4-Vinylbenzoesäureanhydrid.

15

Die einpolymerisierten Einheiten der mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung wirken als temporäre Vernetzer, deren vernetzende Wirkung durch Hydrolyse einer Bindung im basischen Milieu aufgehoben wird, wodurch die Kapselhülle destabilisiert wird.

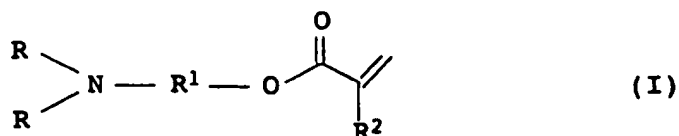
Säurelabile Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung weisen eine Kapselhülle aus einem Polymerisat auf, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält. Kationogene Monomere werden besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet.

Unter kationogenen Monomeren werden Monomere verstanden, die Seitengruppen aufweisen, welche bei basischem und neutralem pH ungeladen vorliegen, im sauren pH-Bereich jedoch kationischen Ladungscharakter annehmen. Der Übergang vom ungeladenen Zustand zu einem Zustand mit kationischem Ladungscharakter erfolgt z.B. durch Protonierung.

Geeignete kationogene Monomere sind z.B. Aminoalkyl(meth)acrylate und/oder Aminoalkyl(meth)acrylamide. Die Aminoalkyl(meth)acrylate weisen z.B. die Formel I auf

45

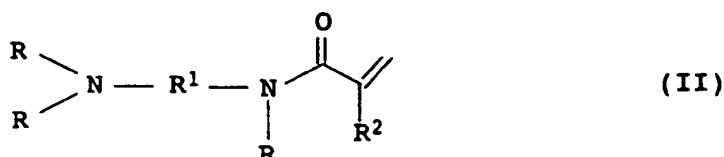
9



5

worin die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl oder Polyoxy(C₁-C₄)alkylen mit 2 bis 500 Alkyleneinheiten stehen oder zwei Reste R zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, vorzugsweise gesättigten, Ring bilden; R¹ für C₁-C₁₈-Alkylen, vorzugsweise C₂-C₆-Alkylen steht und R² für Wasserstoff oder Methyl steht. Die Aminoalkyl(meth)acrylamide weisen z.B. die Formel II auf

15



20

worin R, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung besitzen. Geeignete Beispiele sind N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 2-tert.-Butylaminoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylacrylat, 3-Dimethylaminoneopentylacrylat.

25

Die Aminoalkyl(meth)acrylate beziehungsweise Aminoalkyl(meth)acrylamide werden im sauren pH-Bereich an der Aminogruppe leicht protoniert, wodurch die Löslichkeit der sie enthaltenden Polymerisate im wässrigen Medium erhöht wird. Dies führt zu einer Destabilisierung der Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem derartigen Polymerisat.

30

Eine sauer hydrolysierbare Bindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Bindung, die in wässriger Lösung durch eine verdünnte Säure, z.B. bei einem pH von 2 bis 7, hydrolysiert wird. Vorzugsweise handelt es sich bei der sauer hydrolysierbaren Bindung um eine Carbonsäureamidbindung.

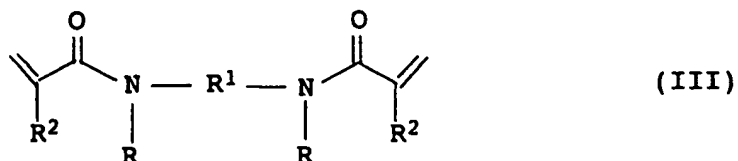
35

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung sind Alkylenbis(meth)acrylamide. Vorzugsweise weisen die Alkylenbis(meth)acrylamide die Formel III auf,

40

45

10



5

worin R, R¹ und R² die bereits angegebenen Bedeutungen haben. Geeignete Beispiele sind N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Hexamethylen-bis-methacrylamid.

10

Die einpolymerisierten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung wirken als temporäre Vernetzer, deren vernetzende Wirkung im sauren Medium durch Hydrolyse aufgehoben wird, wodurch die Kapselhülle der Mikrokapseln
15 destabilisiert wird.

Das die Kapselhülle bildende Polymerisat kann neben dem vorstehend angesprochenen Monomeren weitere Monomere in einpolymerisierter Form enthalten. Geeignete Polymerisate enthalten in ein-
20 polymerisierter Form:

- 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 10 bis 100 Gew.-%, der vorstehend erörterten anionogenen monoethylenisch ungesättigten Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist;
25 oder
kationogenen monoethylenisch ungesättigten Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist,
30
- 35 - 0 bis 95 Gew.-% neutraler monoethylenisch ungesättigter Monomere,
- 0 bis 80 Gew.-% permanent vernetzend wirkender Monomere, die mindestens zwei ethylenische nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen und
40
- 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere,

45 wobei sich die Mengen der Monomere auf 100 Gew.-% ergänzen.

11

- Bei den neutralen, d.h. nicht an- oder kationogenen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von einwertigen C_1 - C_{24} -Alkoholen, z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, 5 Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenylacrylat, 10 Phenylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Palmitylacrylat, Stearylmethacrylat und Palmitylmethacrylat; vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol und α -Methylstyrol, Vinylpyridin; 15 Vinylester von C_1 - C_{20} -Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat; Methacrylnitril, Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinylcyclohexan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 20 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat.

- Die neutralen monoethylenisch ungesättigten Monomere werden, sofern verwendet, in Mengen bis zu 95 Gew.-%, z. B. 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 90 Gew.-% verwendet. Bevorzugt 25 eingesetzte neutrale monoethylenisch ungesättigte Monomere sind Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Styrol, Methacrylnitril, Vinylacetat und Vinylpyridin.

- Permanent vernetzend wirkende Monomere, die verwendet werden 30 können, sind z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von zweiwertigen C_2 - C_{24} -Alkoholen ableiten, z.B. Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 35 1,6-Hexandioldiacrylat und 1,6-Hexandioldimethacrylat, Divinylbenzol, Methallylmethacrylamid, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriallylether, Pentaerythrittetraacyrat und Pentaerythrittetramethacrylat. So 40 fern verwendet, werden die permanent vernetzend wirkenden Monomere bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, mitverwendet. Die Verwendung der permanent vernetzend wirkenden Monomeren führt dazu, dass sich die Mikrokapselwände bei Einwirkung von wässrigen Säuren beziehungsweise Basen nicht vollständig auflö- 45 sen, sondern nur mehr oder weniger stark quellen. Durch das Quellen wird die Mikrokapselwand für das hydrophobe Material im Kapselkern durchlässiger, so dass über die Menge des eingesetzten

12

Vernetzers eine kontrollierte Freisetzung des hydrophoben Materials im Kapselkern ermöglicht wird. Größere Mengen an Vernetzer führen im Allgemeinen zu einer langsameren Freigabe des hydrophoben Kerns der Mikrokapseln.

5

Die Auflösungs- beziehungsweise Quellgeschwindigkeit der Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls durch Mitverwendung von wasserlöslichen Monomeren weiter modifiziert werden. Beispiele wasserlöslicher monoethylenisch ungesättigter Monomere sind Acrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat und Acrylnitril. Sofern verwendet, werden diese Monomere in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% verwendet.

Das Gewichtsverhältnis des hydrophoben Kernmaterials zur gesamten Kapsel beträgt vorzugsweise 50 bis 98%, insbesondere 70 bis 95%. Die Mikrokapseln weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 1 bis 100 µm, insbesondere 2 bis 50 µm auf. Der mittlere Durchmesser ist definiert als Volumenmittelwert einer Kapselgrößenverteilung, meßbar z.B. durch Fraunhoferbeugung ("Malvern Mastersizer") oder Einzelteilchenmessung in Kapillaren ("Coulter Counter").

25

Die Mikrokapseln sind durch Polymerisation eines die Kapselhülle konstituierenden Monomergemisches in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion erhältlich, wobei die Ölphase aus einem oben erörterten hydrophoben Material besteht, das gemäß bestimmter Aspekte der Erfindung wenigstens einen Duft- oder Riechstoff enthält. Dieses Herstellungsverfahren ist an sich bekannt und z.B. in der DE-A-4321205 beschrieben.

Der Kern der Mikrokapseln wird von einem in Wasser emulgierbaren hydrophoben Material gebildet. Das hydrophobe Material dient gleichzeitig als Lösungs- oder Dispergiermittel für das bei der Herstellung der Kapselhüllen durch Polymerisation eingesetzte Monomergemisch. Die Polymerisation findet dann in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion statt. Diese Emulsion erhält man, indem man beispielsweise zunächst die Monomeren und den Polymerisationsinitiator sowie gegebenenfalls einen Polymerisationsregler in dem hydrophoben Material löst und die so erhaltene Lösung in einem wässrigen Medium mit einem Emulgator und/oder Schutzkolloid emulgiert. Man kann jedoch auch zunächst die hydrophobe Phase oder Bestandteile davon in der wässrigen Phase emulgieren und dann zur Emulsion die Monomeren oder den Polymerisationsinitiator sowie die gegebenenfalls noch mitzuverwendenden Hilfs-

stoffe, wie Schutzkolloide oder Polymerisationsregler zugeben. Bei einer anderen Verfahrensvariante kann man auch das hydrophobe Material und die Monomeren in Wasser emulgieren und anschließend nur noch den Polymerisationsinitiator zugeben. Da das hydrophobe

5 Material in der Emulsion möglichst vollständig mikroverkapselt werden soll, werden vorzugsweise nur solche hydrophobe Materialien eingesetzt, deren Löslichkeit in Wasser begrenzt ist. Die Löslichkeit sollte vorzugsweise 5 Gew.-% nicht übersteigen. Für eine vollständige Verkapselung des hydrophoben Materials in der

10 Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion ist es zweckmäßig, die Monomeren entsprechend ihrer Löslichkeit im hydrophoben Material auszuwählen. Während die Monomeren im Öl im Wesentlichen löslich sind, entstehen daraus bei der Polymerisation in den einzelnen Öltröpfchen Oligo- und Polymere, die weder in der Ölphase noch in der

15 Wasserphase der Öl-in-Wasser-Emulsion löslich sind und an die Grenzfläche zwischen den Öltröpfchen und der Wasserphase wandern. Dort bilden sie im Verlauf der weiteren Polymerisation das Wandmaterial, das schließlich das hydrophobe Material als Kern der Mikrokapseln umhüllt.

20

Zur Ausbildung einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion werden in der Regel Schutzkolloide und/oder Emulgatoren verwendet. Geeignete Schutzkolloide sind z.B. Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyvinylalkohole

25 und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate. Daneben sind auch Gelatine, Gummi arabicum, Xanthangummi, Alginate, Pectine, abgebaute Stärken und Kasein einsetzbar. Bevorzugt ist die Verwendung ionischer Schutzkolloide. Als ionische Schutzkolloide lassen sich

30 Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, sulfonsäuregruppenhaltige wasserlösliche Polymere mit einem Gehalt an Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat oder Sulfopropylmethacrylat, sowie Polymerisate von N-(Sulfoethyl)-maleinimid, 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Kondensate aus Phenolsulfonsäuren

35 und Formaldehyd anführen. Die Schutzkolloide werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion, zugesetzt. Die als ionische Schutzkolloide verwendeten Polymerisate haben vorzugsweise mittlere Molmassen von 500

40 bis 1 000 000, vorzugsweise 1000 bis 500 000.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren. Hierfür können alle üblichen Peroxo- und Azoverbindungen in den üblicherweise eingesetzten

45 Mengen, z.B. von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu polymerisierenden Monomere, verwendet werden. Bevorzugt sind solche Polymerisationsinitiatoren, die in der Ölphase oder

14

in den Monomeren löslich sind. Beispiele dafür sind t-Butylperoxyneodecanoat, t-Butylperoxypivalat, t-Amylperoxypivalat, Dilaurylperoxid, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat und dergleichen.

- 5 Die Polymerisation der Öl-in-Wasser-Emulsion wird üblicherweise bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 90°C, durchgeführt. Üblicherweise wird die Polymerisation bei Normaldruck vorgenommen, kann jedoch auch bei vermindertem oder erhöhtem Druck erfolgen, z.B. im Bereich von 0,5 bis 20 bar. Zweckmäßigerweise geht
10 man so vor, dass man eine Mischung aus Wasser, Schutzkolloid und/oder Emulgatoren, hydrophoben Materialien, Polymerisationsinitiatoren und Monomeren mit einem schnellaufenden Dispergator auf die gewünschte Tröpfchengröße des hydrophoben Materials emulgiert und die stabile Emulsion unter Rühren auf die Zerfallstemperatur des
15 Polymerisationsinitiators erhitzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation kann dabei durch die Wahl der Temperatur und der Menge des Polymerisationsinitiators in bekannter Weise gesteuert werden. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch weitere Zeit, z.B. 2 bis
20 6 Stunden lang fort, um den Umsatz der Monomeren zu vervollständigen.

- Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht. Dies geschieht mit Hilfe eines Programms mit ansteigender Temperatur. Die gesamte Polymerisationszeit kann zu diesem Zweck in 2 oder
25 mehr Perioden unterteilt werden. Die erste Polymerisationsperiode ist durch einen langsamen Zerfall des Polymerisationsinitiators
30 gekennzeichnet. In der zweiten Polymerisationsperiode und gegebenenfalls weiteren Polymerisationsperioden wird die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht, um den Zerfall der Polymerisationsinitiatoren zu beschleunigen. Die Temperatur kann in einem Schritt oder in mehreren Schritten oder kontinuierlich in linearer oder
35 nichtlinearer Weise erhöht werden. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn und dem Ende der Polymerisation kann bis zu 50°C betragen. Im Allgemeinen beträgt diese Differenz 3 bis 40°C, vorzugsweise 3 bis 30°C.

- 40 Die nach der vorstehend geschilderten Vorgehensweise erhaltenen Mikrokapseldispersionen können anschließend in üblicher Weise sprühgetrocknet werden. Zur Erleichterung der Redispergierung der sprühgetrockneten Mikrokapseln können den Dispersionen vor der Sprühtrocknung gegebenenfalls zusätzliche Mengen an Emulgator
45 und/oder Schutzkolloid zugegeben werden. Geeignete Emulgatoren beziehungsweise Schutzkolloide sind die vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung der Mikrokapseldispersion genannten. Im

15

Allgemeinen wird die wässrige Mikrokapseldispersion in einem Warmluftstrom zerstäubt, der im Gleich- oder Gegenstrom, vorzugsweise im Gleichstrom, mit dem Sprühnebel geführt wird. Die Eingangstemperatur des Warmluftstroms liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, und die Ausgangstemperatur des Luftstroms liegt im Allgemeinen im Bereich von 30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 80°C. Das Versprühen der wässrigen MikrokapsulemulSION kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern. Die flüssigen oder sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen können zur Formulierung von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden.

15

Durch die Mikroverkapselung werden die Duft- und Riechstoffe vor unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel und vor vorzeitiger Verflüchtigung geschützt. Die Freisetzung der Duft- und Riechstoffe aus den Mikrokapseln wird bei den erfindungsgemäßen Mikrokapseln durch eine pH-Änderung induziert. Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels enthält eine sprühgetrocknete erfindungsgemäße basenlabile Mikrokapselzubereitung zusammen mit einer festen wasserlöslichen Base oder eine sprühgetrocknete säurelabile Mikrokapselzubereitung zusammen mit einer festen wasserlöslichen Säure. Im trockenen Zustand findet keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen der Säure oder Base und den Mikrokapseln statt. Beim Auflösungsvorgang des Wasch- oder Reinigungsmittels in Wasser wird die Säure oder Base gelöst, und die wässrige Lösung solubilisiert beziehungsweise destabilisiert die Kapselhüllen der Mikrokapseln, die auf diese Weise ihren Inhalt mehr oder weniger schnell freisetzen. Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels ist ein flüssiges Mittel, das eine erfindungsgemäße Mikrokapselzubereitung in einem flüssigen Medium enthält, welches beim Verdünnen mit Wasser eine pH-Änderung erfährt. Eine pH-Änderung beim Auflösen oder Verdünnen des Wasch- oder Reinigungsmittels kann bisweilen durch die auf der Wasserhärte beruhende Basizität des Leitungswassers erfolgen. Im Allgemeinen ist eine pH-Änderung um wenigstens 0,5, vorzugsweise wenigstens 1,0, besonders bevorzugt wenigstens 1,5 pH-Einheiten ausreichend zur Destabilisierung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben den erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitungen in der Regel weitere übliche Bestandteile. Zu den üblichen Bestandteilen von Waschmitteln

16

für Textilien zählen unter anderem Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Gerüstsubstanzen (Builder), d.h. anorganische Builder und/oder organische Cobuilder, Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside. Weitere Hilfs- und Begleitstoffe sind

5 Stellmittel, Komplexbildner, Phosphate, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Soil-release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Bleichkatalysatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyte, optische Aufheller, Enzyme, unverkapselte Parfümöle, Schaumregulatoren und aktivierende Substanzen. Die

10 Auswahl geeigneter Hilfsstoffe liegt im Rahmen des Fachwissens des Fachmanns. Zu den Waschmitteln zählen vorliegend auch Textilnachbehandlungsmittel, wie Weichspüler sowie imprägnierte Vliese, die mit der feuchten Wäsche in den Wäschetrockner eingelegt werden und Zusätze, die bei der Wäsche getrennt vom Waschmittel zu-

15 gesetzt werden.

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

20

Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise

25 gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 0 038 591, EP-A 0 021 491, EP-A 0 087 035, US 4,604,224, GB-A 20 13 259, EP-A 0 522 726, EP-A 0 384 070 und

WO-A-94/24 251.

30

Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-

35 salze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearyl-sulfat und Talgfettalkoholsulfat.

40

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxy-

45 lierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) beziehungsweise deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂-, vorzugsweise

einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- oder bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statischer Verteilung enthalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS).

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Salze sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium- und Lithium- und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vor-

18

zugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten. Eine andere Klasse nicht-ionischer Tenside sind N-Alkylglucamide.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel mit 3 bis 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

Geeignete niedermolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise:

10

C₄-C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkylenbernsteinsäuren mit C₂-C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkylen-Resten;

15

C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharose-mono-, -di- und -tricarbonsäure;

20 Aminopolycarboxylate wie z.B. Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Serindiessigsäure;

Salze von Phosphonsäuren wie z.B. Hydroxyethandiphosphonsäure,
25 Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonat).

Geeignete oligomere oder polymere Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise:

30

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 0 451 508 und EP-A 0 396 303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als
35 Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%

aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis 60 Gew.-%

aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

40

einpolymerisiert enthalten sein können.

Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet.

45 Bevorzugt ist Maleinsäure.

19

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

5

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäure, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit

10 C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

15

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US 3,887,806 sowie

20 DE-A 43 13 909 bekannt.

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Co-builder vorzugsweise:

25 Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, insbesondere bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis

30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 10000 bis 150000;

30 Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis

10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis

95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20:80 bis

35 80:20 variieren kann, und besonders bevorzugt

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis

20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis

40 90 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

20

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

5

Pfropfpolymeren ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US 5,227,446, DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909, sind ebenfalls als organische Co-builder geeignet.

10

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95

15 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

20

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin geeignet sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen bis zu M_w = 5000 wie z.B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid- beziehungsweise Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymere, alkoxylierte ein- oder mehrwertige C₁-C₂₂-Alkohole, vgl. US 4,746,456.

30

35 Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute beziehungsweise abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere bezogen auf die Pfropfkomponente bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

40

Polyglyoxylsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise beschrieben in EP-B 0 001 004, US 5,399,286, DE-A 41 06 355 und 45 EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

21

Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise bekannt aus EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 0 581 452.

- 5 Vorzugsweise verwendet man als organische Cobuilder auch Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellt, mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren beziehungsweise mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

- Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen als organische Cobuilder sind z.B. 15 bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bei zu 10000, vorzugsweise bis zu 5000.

- Geeignete Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren 20 für Waschmittel sind beispielsweise:

- Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

- 25 Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure. Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US 3,557,039, GB-A 11 54 730, EP-A 0 185 427, EP-A 0 241 984, 30 EP-A 0 241 985, EP-A 0 272 033 und US-A 5,142,020.

- Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfopf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US 4,746,456, US 4,846,995, DE-A 37 11 299, 35 US 4,904,408, US 4,846,994 und US 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

- Als Farbübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und 40 Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinylloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15000 bis 100 000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B 22 32 353, DE-A 28 14 287, 45 DE-A 28 14 329 und DE-A 43 16 023.

22

Geeignete Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Parfume und Geruchsstoffe enthaltenden Mikrokapseln werden vorzugsweise in pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln sowie in Waschmitteltabletten eingesetzt. Dabei kann es sich um klassische Vollwaschmittel oder konzentrierte beziehungsweise kompaktierte Waschmittel handeln.
- 10 Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges (Voll)Waschmittel, das Parfume und Geruchsstoffe in Mikrokapseln enthält, kann beispielsweise die nachstehende Zusammensetzung aufweisen:
- 15 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids, wobei vorzugsweise maximal 8 Gew.-% LAS, besonders bevorzugt maximal 4 Gew.-% LAS in der Waschmittelformulierung enthalten sind,
- 20 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines
- 25 organischen Cobuilders,
- 0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Perborat oder Percarbonat,
- 30 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% erfindungsgemäße Mikrokapseln,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5 Gew.-% eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,
- 35 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% andere Waschmittelenzyme,
- 40 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% eines Soil-Release-Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,
- ad 100% übliche Hilfsstoffe und Wasser.

23

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1200, insbesondere 500 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau.

5

- Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können in Form eines Hand- oder Maschinengeschirrspülmittels, Shampoos, Badezusätzen, Allzweckreiniger für nicht-textile Oberflächen, z.B. aus Metall, lackiertem Holz oder Kunststoff, oder Reinigungsmittel für keramische
- 10 Erzeugnisse, wie Porzellan, Fliesen, Kacheln vorliegen. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten neben der Mikrokapselzubereitung üblicherweise Tenside, z.B. anionische oder nichtionische Tenside, Solubilisatoren, polymere Reinigungsverstärker, Farbstoffe, nichtverkapselte Duftstoffe und andere übliche Zusatz-
- 15 stoffe enthalten. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise in HAPPI, Juni 1988, S. 78 (B. Milwidsky).

- Reinigungsmittel können flüssig, pastös, schaumförmig oder fest formuliert werden. Beispielsweise werden maschinelle Geschirrspülmittel meist als Pulver, Granulat oder Tablette formuliert. Pulverförmige Formulierungen findet man auch bei abrasiven Scheu-
- 20 ermitteln.

- Üblicherweise werden die Mittel in Form wässriger Konzentrate in
- 25 den Handel gebracht, die unverdünnt oder verdünnt angewendet werden.

- Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Mikrokapseln für Reinigungsmittelformulierungen, die pulver-, granulat- oder ta-
- 30 blettenförmig sind oder die flüssig bzw. pastös sind und erst beim Verdünnen mit Wasser zu einer säure- oder alkali-induzierten Öffnung der Mikrokapseln führen.

- Typische Beispiele für anionische Tenside, die in Reinigungsmitteln zur Anwendung gelangen sind:
- 35

- Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate,
- 40 Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionate, Sarkosinate, Tauride, Alkyloligoglucosidsulfate, Alkyl(ether)phosphate, Hydroxyalkylsarkosinate;

45

24

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind:

Fettsäureamidpolyglycolether, Fett- und

Oxoalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether,

Fettsäurepolyglycolester, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte

- 5 Triglyceride, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

10

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester (Esterquats).

- 15 Typische Beispiele für amphotere beziehungsweise zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

Eine Übersicht über geeignete Tenside findet sich beispielsweise

- 20 in J. Falbe (Hrsg.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin 1987, S.54-124. Als Tenside für Reinigungsformulierungen kommen auch die vorstehend für Waschmittel beschriebenen Tenside in Betracht. Die Tenside sind in Mengen von 2,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Aktiv-
- 25 substanzgehalt, enthalten. Üblicherweise handelt es sich bei den Reinigungsmitteln um wässrige Lösungen mit einem Aktivsubstanzgehalt von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%.

Gerüstsubstanzen (Builder): Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden als Builder in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierende anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere anorganische und/oder organische Komplexbildner verwendet, die vorzugsweise in Form ihrer Alkali- und/oder Aminsalze und insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze vorliegen. Zur

30 Anwendung in Reinigerformulierungen kommen auch alle vorgehend für Waschmittel beschriebenen Builder und Cobuilder in Betracht. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide.

- Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich neben
- 40 Polyphosphaten Zeolithe, Bicarbonate, Borate, Silicate oder Orthophosphate der Alkalimetalle.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die

- 45 Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylen-diaminessigsäure und Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und

25

Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylen-
diphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure,
Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure,
Polyvinylphosphonsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure
5 und Acrylsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-diphosphonsäure,
Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,2-diphosphonsäure,
Aminotri-(methylenphosphonsäure), Methylamino- oder
Ethylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie
Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure).

10

- Als Beispiele für N- oder P-freie Polycarbonsäuren oder deren
Salze als Builder werden vielfach, wenn auch nicht ausschließ-
lich, Carboxylgruppen-enthaltende Verbindungen vorgeschlagen.
Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzt ein Komplexie-
15 rungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z.B. Citronensäure,
Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbon-
säure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und deren Gemi-
sche.
- 20 Reinigungsverstärker können ausgewählt werden aus der Gruppe, die
von wasserlöslichen hochmolekularen Substanzen, wie Polyvinylal-
kohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenglycol und Carboxymethyl-
cellulose gebildet wird.
- 25 pH-Wert-Regulatoren: Da viele Reinigungsmittel für den Haushalt
im Allgemeinen neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind,
d.h. ihre wäßrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentratio-
nen von 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Wasser oder wäß-
riger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, vorzugs-
30 weise 7,0 bis 9,5 aufweisen, kann zur Regulierung des pH-Wertes
ein Zusatz saurer beziehungsweise alkalischer Komponenten erfor-
derlich sein.

Als saure Substanzen eignen sich übliche anorganische oder orga-
35 nische Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure,
Schwefelsäure, Bisulfate oder Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosp-
horsäure oder Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder deren
Gemische.

40 Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler, wie beispiels-
weise niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
(insbesondere Ethanol), Alkylarylsulfonate (insbesondere Toluol-,
Xylol- und/oder Cumolsulfonat) und niedere Alkylsulfate (insbe-
sondere Octyl- und 2-Ethylhexylsulfat). Als Lösungsvermittler
45 sind weiterhin wasserlösliche organische Lösungsmittel verwend-
bar, insbesondere solche mit Siedepunkten oberhalb von 75°C, wie
beispielsweise Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwer-

26

tigen Alkoholen, insbesondere Butyldiglycol, sowie die Partialether aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol oder Glycerin mit aliphatischen C₁- bis C₆-Alkoholen.

- 5 Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische Lösungsmittel kommen auch Ketone, wie Aceton, Methylethylketon sowie aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder Terpenalkohole in Betracht. Das Gewichtsverhältnis von Tensid zu Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler kann 1:0 bis 5:1, 10 vorzugsweise 1,5:1 bis 3,5:1 betragen.

- Zur Regulierung der Viskosität empfiehlt sich gegebenenfalls ein Zusatz von höheren Polyglycolethern mit Molgewichten bis etwa 600 oder Oligoglyceringemische. Zur Verdickung kommt ferner ein Zu- 15 satz von Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und/oder Magnesiumchlorid in Betracht. Außerdem können die beanspruchten Mittel Zusätze an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmittel, etc. enthalten.

- 20 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können außerdem in folgenden Erzeugnissen zur Anwendung gelangen: Spül- und Nachbehandlungsmittel für Textilien, Leder, Holz und Böden mit Fliesen, Steinzeug, Linoleum oder PVC-Belägen, Reinigungsmittel für Teppichböden und Teppiche sowie Polstermöbel.

- 25 Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiel 1:

30

Eine Mischung aus

- | | | |
|----|--------|--|
| | 499 g | Wasser |
| | 12,5 g | Polyvinylalkohol (88% verseift, mittleres Molekulargewicht 128000) |
| 35 | 12,5 g | Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90 |
| | 75 g | Paraffinöl |
| | 75 g | Parfümöl (Tannenduft) |
| | 4 g | Methylmethacrylat |
| | 3,5 g | Methacrylsäureanhydrid |
| 40 | 0,1 g | t-Butylperpivalat |

- wird bei Raumtemperatur mit einem schnellaufenden Zahnscheibenrührer bei 5500 Upm 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von 1 bis 10 µm Durchmesser. 45 ser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf 59°C aufgeheizt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb von einer Stunde auf 63°C und innerhalb von wei-

27

teren 3 h auf 80°C erhöht. Anschließend wird abgekühlt. Die meisten Mikrokapseln besitzen einen Durchmesser von 2 bis 8 µm, einige wenige bis 20 µm.

- 5 Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen und getrocknet. Die Glasplatte riecht nur wenig nach dem Duftstoff. Diese Glasplatte wird anschließend für 10 Minuten in Wasser getaucht, das mit verdünnter Natronlauge auf pH 10 eingestellt wurde. Die Mikrokapseln haben sich dabei aufgelöst und den Inhalt zum Teil ins Wasser freigegeben und die Glasplatte mit dem Mikrokapselfilm riecht stark nach Tannenduft.

Beispiel 2:

15 Eine Mischung aus

512 g	Wasser
6 g	Phenolsulfonsäurekondensat
8 g	Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90
236 g	Paraffinöl
200 g	Tannenduftmischung
45,3 g	Methylmethacrylat
39,7 g	Diethylaminoethylmethacrylat
0,63 g	Azobisisobutyronitril
0,92 g	Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat

25

- wird bei Raumtemperatur mit einem schnellaufenden Zahnscheibenrührer bei 4500 Upm 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von 2 bis 15 µm Durchmesser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf 60°C aufgeheizt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb von 20 Minuten auf 65°C erhöht und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird abgekühlt. Die meisten Mikrokapseln besitzen einen Durchmesser von 2 bis 15 µm, einige wenige bis 40 µm.

35

- Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel auf eine Polyesterfolie aufgezogen und getrocknet. Die Folie riecht nur wenig nach dem Duftstoff. Diese Folie wird anschließend für 10 Minuten in 2%ige Ameisensäure getaucht. Die Mikrokapseln haben sich dabei aufgelöst und den Inhalt zum Teil freigegeben und die Folie mit dem Mikrokapselfilm riecht stark nach Tannenduft.

45

Patentansprüche

- 5 1. Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über auf-
10 einanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält.
2. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den kationogenen Monomeren um Aminoalkyl(meth)acrylate und/oder
15 Aminoalkyl(meth)acrylamide handelt.
3. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit sauer hydrolysierbarer Bindung um Alkylenbis(meth)acrylamide
20 handelt.
4. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst.
25
5. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen unter Bleichaktivatoren, Schaumdämpfern, optischen Aufhellern und Enzymen ausgewählten Bestandteil umfasst.
30
6. Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens
35 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält.
40
7. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 6, wobei es sich bei den anionogenen Monomeren um ethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Monocarbonsäuren oder C₄-C₆-Dicarbonsäuren oder Halbester oder intramolekulare Anhydride ethylenisch ungesättigter C₄-C₆-Dicarbonsäuren handelt.
45

29

8. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 6 oder 7, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit basisch hydrolysierbarer Bindung um Anhydride monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Monocarbonsäuren handelt.
- 5
9. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in sprühgetrockneter Form.
- 10
10. Verwendung einer Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Waschmitteln für Textilien und Reinigungsmitteln für nicht-textile Oberflächen, die Haut oder Haare.
- 15
11. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form enthält entweder
- 20
- (i) wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist; oder
- 25
- (ii) wenigstens 1 Gew.-% kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist.
- 30
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, außerdem enthaltend wenigstens einen Bestandteil, der ausgewählt ist unter Tensiden und/oder Gerüstsubstanzen.
- 35

40

45

PCT/EP 00/06458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

IPC 7 C08F C11D B01J A61K

EPO-Internal

P,X	FR 2 774 390 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 6 August 1999 (1999-08-06) page 10, line 23 - line 27; claims 1,5,6; example 1	6,7,9-12
X	US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1 August 1972 (1972-08-01) claims 1-6; examples 1-5,8,10,15	1,2,4,6, 7,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18 August 1978 (1978-08-18) abstract	1,2

-/-

☒ Patent family members are listed in annex.

*& document member of the same patent family

10/11/2000

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 00/06458

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 24178 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; LANGLEY JOHN GRAHAM (GB); MISTRY KISHOR KUMAR) 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1-9; examples ---	1,2,5,10
X	US 3 966 902 A (CHROMECEK RICHARD C) 29 June 1976 (1976-06-29) column 2, line 45 - line 65 claims 1,6; examples 8,10,17,18,32 column 4, line 10 - line 15 ---	1,2,4,6, 7,10-12
X	WO 91 15947 A (ISP INVESTMENTS INC) 31 October 1991 (1991-10-31) page 36, line 1 - line 5; example 8; tables A,C ---	1,2,10
X	DE 23 60 384 A (SPEISER PETER P) 12 June 1974 (1974-06-12) claims; examples ---	1,3
A	DE 43 21 205 A (BASF AG) 5 January 1995 (1995-01-05) cited in the application page 5, line 44 - line 48; claims 1-5; examples page 5, line 61 - line 64 -----	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat | Application No

PCT/EP 00/06458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2774390 A	06-08-1999	AU 2170399 A WO 9938946 A	16-08-1999 05-08-1999
US 3681248 A	01-08-1972	US 3772215 A JP 51006726 B JP 53039275 B US 3576760 A US 3660071 A	13-11-1973 02-03-1976 20-10-1978 27-04-1971 02-05-1972
JP 53094274 A	18-08-1978	NONE	
WO 9724178 A	10-07-1997	AU 1203797 A	28-07-1997
US 3966902 A	29-06-1976	US 3886125 A	27-05-1975
WO 9115947 A	31-10-1991	US 5073296 A US 5084208 A US 5169622 A US 5169623 A AU 636743 B AU 7565391 A CA 2080014 A DE 69124093 D DE 69124093 T EP 0524973 A JP 3057098 B US 5130121 A US 5252324 A US 5252325 A	17-12-1991 28-01-1992 08-12-1992 08-12-1992 06-05-1993 11-11-1991 18-10-1991 20-02-1997 03-07-1997 03-02-1993 26-06-2000 14-07-1992 12-10-1993 12-10-1993
DE 2360384 A	12-06-1974	CH 594444 A AR 199710 A AU 6297773 A BE 808034 A DD 110181 A ES 420930 A FR 2208716 A GB 1436355 A JP 49086525 A NL 7316576 A SU 529804 A US 4021364 A ZA 7309171 A	13-01-1978 23-09-1974 29-05-1975 15-03-1974 12-12-1974 01-04-1976 28-06-1974 19-05-1976 19-08-1974 06-06-1974 25-09-1976 03-05-1977 27-11-1974
DE 4321205 A	05-01-1995	FR 2706784 A GB 2280164 A, B JP 7144126 A US 5596051 A	30-12-1994 25-01-1995 06-06-1995 21-01-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C11D B01J A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	FR 2 774 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6. August 1999 (1999-08-06) Seite 10, Zeile 23 - Zeile 27; Ansprüche 1,5,6; Beispiel 1 ---	6,7,9-12
X	US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1. August 1972 (1972-08-01) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5,8,10,15 ---	1,2,4,6, 7,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18. August 1978 (1978-08-18) Zusammenfassung --- -/--	1,2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 24178 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; LANGLEY JOHN GRAHAM (GB); MISTRY KISHOR KUMAR) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-9; Beispiele ----	1,2,5,10
X	US 3 966 902 A (CHROMECEK RICHARD C) 29. Juni 1976 (1976-06-29) Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 65 Ansprüche 1,6; Beispiele 8,10,17,18,32 Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 15 ----	1,2,4,6, 7,10-12
X	WO 91 15947 A (ISP INVESTMENTS INC) 31. Oktober 1991 (1991-10-31) Seite 36, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiel 8; Tabellen A,C ----	1,2,10
X	DE 23 60 384 A (SPEISER PETER P) 12. Juni 1974 (1974-06-12) Ansprüche; Beispiele ----	1,3
A	DE 43 21 205 A (BASF AG) 5. Januar 1995 (1995-01-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 44 - Zeile 48; Ansprüche 1-5; Beispiele Seite 5, Zeile 61 - Zeile 64 -----	6-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/06458

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2774390 A	06-08-1999	AU 2170399 A WO 9938946 A	16-08-1999 05-08-1999
US 3681248 A	01-08-1972	US 3772215 A JP 51006726 B JP 53039275 B US 3576760 A US 3660071 A	13-11-1973 02-03-1976 20-10-1978 27-04-1971 02-05-1972
JP 53094274 A	18-08-1978	KEINE	
WO 9724178 A	10-07-1997	AU 1203797 A	28-07-1997
US 3966902 A	29-06-1976	US 3886125 A	27-05-1975
WO 9115947 A	31-10-1991	US 5073296 A US 5084208 A US 5169622 A US 5169623 A AU 636743 B AU 7565391 A CA 2080014 A DE 69124093 D DE 69124093 T EP 0524973 A JP 3057098 B US 5130121 A US 5252324 A US 5252325 A	17-12-1991 28-01-1992 08-12-1992 08-12-1992 06-05-1993 11-11-1991 18-10-1991 20-02-1997 03-07-1997 03-02-1993 26-06-2000 14-07-1992 12-10-1993 12-10-1993
DE 2360384 A	12-06-1974	CH 594444 A AR 199710 A AU 6297773 A BE 808034 A DD 110181 A ES 420930 A FR 2208716 A GB 1436355 A JP 49086525 A NL 7316576 A SU 529804 A US 4021364 A ZA 7309171 A	13-01-1978 23-09-1974 29-05-1975 15-03-1974 12-12-1974 01-04-1976 28-06-1974 19-05-1976 19-08-1974 06-06-1974 25-09-1976 03-05-1977 27-11-1974
DE 4321205 A	05-01-1995	FR 2706784 A GB 2280164 A, B JP 7144126 A US 5596051 A	30-12-1994 25-01-1995 06-06-1995 21-01-1997